

161. O. Hinsberg: Ueber Benzolsulfonnitramid.

(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es sind bisher nur wenige Abkömmlinge des hypothetischen Salpetersäureamids bekannt. Romburgh¹⁾ beschreibt das Nitrobenzolsulfonmethyramid $C_6H_5SO_2 - N \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, welches durch Auflösen von Benzolsulfonmethyramid in concentrirter Salpetersäure entsteht; auf dieselbe Weise bekam Romburgh die entsprechende Aethylverbindung. Ferner erhielt Franchimont²⁾ ein Methylderivat des Nitramids, die Verbindung $(CH_3)_2N - NO_2$ durch Behandeln von Dimethylacetamid mit höchst concentrirter Salpetersäure. Wenn man Methylanilin oder Dimethylanilin mit Salpeterschwefelsäure behandelt, wird nach Romburgh³⁾ ein Phenylderivat des Salpetersäureamids, das sog. Tetranitromethylanilin $C_6H_5(NO_2)_3 - N \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ gebildet. Als Derivat des Nitramids kann ferner die Substanz betrachtet werden, welche Jousselin⁴⁾ durch Behandeln von Guanidin mit rauchender Salpetersäure darstellte und für welche Thiele die Formel $C \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{=N} - \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ nachgewiesen hat.

Alle diese Substanzen haben das Gemeinsame, dass das mit der Nitrogruppe verbundene Stickstoffatom tertiär ist und man könnte hieraus schliessen, dass solche Derivate des Nitramids, welche noch ein Wasserstoffatom mit Stickstoff verbunden enthalten, überhaupt nicht existenzfähig sind.

Dem ist aber nicht so. Wie die vorliegende Abhandlung zeigt, geht das Benzolsulfamid beim Behandeln mit Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure glatt in die Verbindung $C_6H_5SO_2NHNO_2$ über; andere Säureamide, z. B. Acetamid, verhalten sich nach vorläufigen Versuchen ähnlich. Ferner lässt sich Diazobenzol durch Oxydation in eine Verbindung überführen, welcher wahrscheinlich die Formel des Phenylnitramids $C_6H_5NHNO_2$ zukommt.⁵⁾

¹⁾ Romburgh, Rev. des trav. chim. 3, 16.

²⁾ Franchimont, Rec. des trav. chim. 2, 343.

³⁾ Jousselin, Bull. de la soc. chim. 34, 496.

⁴⁾ Vortrag auf der 64. Vers. deutscher Naturforscher und Aerzte.

⁵⁾ Ich erhielt beim Behandeln von Diazobenzolchlorid (1 Mol.) mit überschüssiger Kalilauge und Ferricyankalium (2 Mol.) das Phenylnitramidkalium $C_6H_5N \begin{smallmatrix} \text{K} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$, farblose Blättchen vom Schmp. 233°, dessen Analyse stimmende Zahlen ergab; durch Behandeln mit Salzsäure geht dasselbe in das freie Phenyl-Nitramid, leicht zersetzliche Blättchen vom Schmp. 42° über. Ich

Hiernach sind also im Allgemeinen solche Derivate des Salpetersäureamids beständig, welche eine Alkylgruppe oder einen Säurerest mit dem Imidstickstoff verbunden tragen. Dagegen ist es mir noch nicht gelungen, durch Spaltung des Benzolsulfonnitramids das freie Nitramid $\text{NH}_2 - \text{NO}_2$ herzustellen, sodass dessen Existenzfähigkeit vorläufig als fraglich gelten muss.

Benzolsulfonnitramid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNO}_2$.

Zur Herstellung der Verbindung trägt man 50 g feingepulvertes Benzolsulfamid in 200 g concentrirter Salpetersäure (specif. Gewicht 1.48), welche durch Zusatz von etwas Harnstoff entfärbt ist, ein; zweckmässig kühlt man während des Eintragens mit Eis. Dann fügt man 100 bis 150 g concentrirte Schwefelsäure, welche auf 0° abgekühlt ist, zu der Auflösung und giesst das Ganze in viel kaltes Wasser. Die Operationen dürfen unter nur geringer Gasentwicklung verlaufen. Aus der wie eben angeführt erhaltenen stark sauren Lösung lässt sich das benzolsulfonirte Nitramid leicht durch Ausschütteln mit Aether abtrennen. Die Aetherlösung wird zur Entfernung von aufgelöster Salpetersäure einige Mal mit einer Kochsalzlösung geschüttelt und sodann vorsichtig auf dem Wasserbade verdunstet; die letzten Reste des Aethers lässt man zweckmässig im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur entweichen; ist dieser Punkt erreicht, so erstarrt das zurückbleibende Nitramid nahezu vollständig zu einer weissen Masse; es wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol völlig rein und zwar in grossen durchscheinenden Tafeln erhalten.

Analysen:

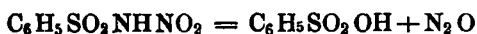
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$
C	36.3	35.64 pCt.
H	3.28	2.97 „
N	13.71	13.81 „

Die Verbindung hat folgende Eigenschaften: Sie ist äusserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; durch starke Mineralsäure wird sie aus ihrer wässrigen Lösung als krystallinische Masse ausgefällt. Sie schmeckt stark sauer. Erhitzt man den Stoff im Schmelzröhrchen, so tritt bei ungefähr 100° Schmelzen und zugleich stürmische Gasentwicklung ein.

Dieser Vorgang lässt sich leicht quantitativ verfolgen, wenn man eine abgewogene Menge (es wurden angewendet 0.1887 g) Substanz

gedenke meine im Januar d. J. ausgeführten Versuche nicht fortzusetzen, da laut einer vorläufigen Mittheilung (Chem.-Ztg. XVI, 185) Bamberger und Storch ein umfassendes Studium der Oxydationsproducte des Diazobenzols begonnen haben.

im Kohlensäurestrom auf 100° erwärmt und das stürmisch entweichende Gas über Kalilauge auffängt. Dasselbe zeigte das Verhalten des Stickoxyduls, nämlich einen glimmenden Span lebhaft zu entzünden. Das Volumen betrug bei 6° und 729 mm Druck 20.6 ccm, während für 1 Mol. Stickoxydul 22.5 ccm berechnet werden. Da Stickoxydul wahrscheinlich in Kalilauge etwas löslich ist, stimmt der Versuch genügend mit der Theorie überein. Das beim Erhitzen des Nitramids zurückgebliebene, etwas braun gefärbte Oel zeigte die Reactionen der Benzolsulfosäure. Die Umsetzung ist demnach nach der Gleichung:



verlaufen.

Ganz dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn man das Benzolsulfonnitramid mit concentrirter Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid im Reagenrohr erwärmt, oder wenn man es mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt¹⁾. Die Verbindung $\text{NH}_2\text{—NO}_2$ scheint hiernach in saurer Lösung bei 150° nicht mehr existenzfähig zu sein.

Kocht man die Verbindung mit conc. Jodwasserstoffsäure (specif. Gewicht 1.9), so findet eine sehr heftige Reaction statt, als deren Endproducte nur Phenyldisulfid und Ammoniak nachgewiesen werden konnten.

Gegen salpetrige Säure ist das Benzolsulfonnitramid beständig. Bei Zusatz von Schwefelammonium wird das Ammoniaksalz des Nitramids gebildet, welches nicht weiter reducirt wird; andere Reductionsmittel, wie Zinnchlorür, bewirken sehr leicht Rückbildung von Benzolsulfamid.

Kalisalz des Benzolsulfonnitramids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{—N} \begin{smallmatrix} \text{K} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$.

Dasselbe entsteht, wenn man die freie Säure mit Kalilauge neutralisirt. Das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, in heissem Wasser leicht lösliche Salz krystallisirt in weissen Prismen von schwach bitterem Geschmack. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_4\text{K}$
N	11.70	11.55 pCt.
K	16.1	16.45 „
S	12.7	13.3 „

Bemerkenswerth ist die Beständigkeit des Kalisalzes, sowie der übrigen Salze des Benzolsulfonnitramids gegenüber der geringen Beständigkeit der freien Säure. Während letztere sich schon bei 100°

¹⁾ Mit Bromwasserstoff und Salzsäure entstehen in Wasser unlösliche Nebenproducte, jedoch nur in sehr kleiner Menge; dieselben wurden nicht näher untersucht.

zersetzt, lässt sich das Kalisalz bis zu seinem Schmelzpunkt, 275° , erhitzen, ohne eine Umänderung zu erleiden; bei dieser Temperatur tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Bei Gegenwart von freiem Alkali ist das Salz sogar noch bei 280° beständig, dies beweist ein bei jener Temperatur im Einschmelzrohr ausgeführter Versuch.

Es lässt sich erwarten, dass auch die übrigen Derivate des Nitramids, welche noch ein freies Wasserstoffatom enthalten, vielleicht auch das Nitramid selbst, in alkalischer Lösung bedeutend beständiger sind wie in saurer oder neutraler Lösung. Man wird also die sämtlichen Vertreter dieser Körperklasse, von welchen das Salpetersäureamid die meiste Beachtung verdient, wenn möglich in alkalischer Lösung darzustellen und zu isoliren haben.

Einige Beachtung verdient ferner die stark saure Natur des Benzolsulfonnitramids; aus seiner Auflösung in viel starker Schwefelsäure fällt schon der erste Tropfen Kalilauge das Kalisalz in seinen charakteristischen Formen aus. Dies Verhalten ist der Schwerlöslichkeit des Salzes, sowie dem Umstand, dass die Gruppe NH mit den stark negativen Radicalen SO_2 und NO_2 verbunden ist, zuzuschreiben.

Gegen Oxydationsmittel, wie Brom und Alkali oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure ist das Kalisalz beständig.

Constitution des Benzolsulfonnitramids.

Fügt man zu dem schön krystallisirenden, in Wasser schwer löslichen Silbersalz des benzolsulfonirten Nitramids Jodmethyl und Alkohol, so findet alsbald eine Reaction statt, welche sich durch die Bildung von Jodsilber documentirt. Um die übrigen Umsetzungsproducte zu isoliren, filtrirt man vom Jodsilber ab und verdunstet im Vacuum; als Rückstand hinterbleibt wesentlich das Romburgh'sche Benzolsulfonmethylnitramid von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2-\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$.

Dasselbe wurde an Schmelzpunkt (gefunden 40° statt 43°), Eigenschaften und Analyse erkannt:

Gefunden		Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_4$
N	12.79	12.96 pCt.

Hierdurch ist zunächst die Constitution des Silbersalzes festgelegt. Wahrscheinlich reagiren auch die übrigen Salze, sowie die freie Verbindung nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2-\text{NH}-\text{NO}_2$; es ist jedoch immerhin möglich, dass unter bestimmten Bedingungen auch die tautomere Form $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{NOOH}$ auftritt. Solche Verschiebungen, Wanderungen eines Wasserstoffatoms unter dem Einfluss gewisser Reagentien sind ja in ähnlichen Fällen, z. B. bei der Gruppe $\text{NH}-\text{CO}-$ sehr oft beobachtet worden.

Ich bemerke noch, dass das Acetamid sich fast ebenso leicht wie Benzolsulfamid nitriren lässt. Die entstehende Verbindung ist aber in freiem Zustande recht unbeständig, sie wird sich aber wahrscheinlich in Form ihrer Salze leicht fassen lassen.

Freiburg i. B., im März 1892.

Universitätslaboratorium (Prof. Baumann).

**182. C. Liebermann und F. Damerow:
Ueber Phenylacetylsilber.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Für die Silberverbindung des Phenylacetyls geben die chemischen Lehrbücher, auf die Untersuchungen Glaser's ¹⁾ gestützt, allgemein die Formel $2(C_6H_5Ag) + Ag_2O$, einer Verbindung von Phenylacetylsilber mit Silberoxyd, an, während man, nach den Untersuchungen des Einen von uns über die Silberverbindungen des Allylens und Propargyläthers, ²⁾ sowie Henry's ³⁾ über die des Propargylalkohols, auch für das Phenylacetylsilber die einfache Formel $C_6H_5C\equiv CAg$ erwarten sollte. Die Formel der Glaser'schen basischen Verbindung würde sich allerdings wohl damit erklären lassen, dass die Silberfällung aus ammoniakalischer Lösung stattfindet; aber das Gleiche ist ja auch für alle übrigen obengenannten Verbindungen der Fall, welche trotzdem ohne Weiteres die Formel der Ausgangssubstanz, in der ein Wasserstoff durch ein Silberatom ersetzt ist, ergaben.

Eine genauere Durchsicht von Glaser's Arbeit hat nun ergeben, das Glaser's Formel des Phenylacetylsilbers lediglich auf einem nicht näher aufgeklärten rechnerischen Irrthume beruht. Glaser hat nämlich für das Silbersalz gefunden:

Ag	51.65	51.63	51.53 pCt. ⁴⁾
----	-------	-------	--------------------------

und berechnet für die Formel $2(C_6H_5Ag) + Ag_2O$ 51.54 pCt. Silber. Diese Formel erfordert indessen gar nicht den von ihm berechneten Werth,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 155.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 266.

³⁾ Diese Berichte V, 571.

⁴⁾ Dieselbe Zahl ergab auch eine von uns ausgeführte Analyse von aus ammoniakalischer Lösung gefälltem Phenylacetylsilber: gef. 51.43 pCt. Silber.